Plastic materials, esp. for use as dental impression materials, etc.

Patent number:

DE4439769

Publication date:

1996-05-09

Inventor:

LUEBBERS DIERK DR (DE); MUEHLBAUER

WOLFGANG DR (DE)

Applicant:

MUEHLBAUER ERNST KG (DE)

Classification:

- International:

C08G71/04; C08G71/00; (IPC1-7): A61K6/087; A61K6/093; C07C43/13; C07C69/54; C07F7/18; C08G77/442; C08G77/458; C08G77/46; C08G71/04; C08F20/02; C08G65/32; C08G77/42; C08J3/24;

C08L75/08

- european:

C08G71/04

Application number: DE19944439769 19941107 Priority number(s): DE19944439769 19941107

Report a data error here

Abstract of DE4439769

Plastic materials are claimed, contg.: (A) poly-addn. prod(s). with a Mn of 800-20,000 contg. silane gps. and aliphatic or cycloaliphatic ether and urethane segments; and (B) catalyst(s) for the condensation of silane gps. Poly-addn. prods. (A) have: (a) a polyether gp. content of 20-90 (pref. 50-80) wt.%; (b) a content of 0.5-10 (pref. 1-8) wt.% urethane gps. of formula -NH-CO-O- (I); and (c) terminal alkoxysilyl gps. of formula -NR-(CH2)m-SiR<1>R<2>R<3> (II) (where m=1-6, pref. 3; R=1 or a gp. of formula -(CH2)m-SiR<1>R<2>R<3> (III); at least one of the gps. R<1>-R<3> = a gp. of formula -(O-CpH2p)q-O-R<4> (IV); p=2-4, pref. 3; q=1-100, pref. 2-4; R<4>= alkyl, aralkyl, vinyl, vinylcarbonyl, or alpha- or beta-methylvinyl-carbonyl; the rest of the gps. R<1>-R<3>= Met, ET or 1-4C alkoxy).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

[®] Offenlegungsschrift[®] DE 44 39 769 A 1

(5) Int. Cl.⁶: DA C 08 G 71/04

A STATE CHES

DEUTSCHES

PATENTAMT

21) Aktenzeichen:

P 44 39 769.0

2 Anmeldetag:

7. 11. 94

43 Offenlegungstag:

9. 5.96

//:C08G 77/458, 77/46;77/442,A61K 6/087;6/093;C07C 69/54,C07F 7/18, C07C 43/13

C 08 G 65/32

C 08 G 77/42 C 08 L 75/08 C 08 J 3/24 C 08 F 20/02

(71) Anmelder:

Ernst Mühlbauer KG, 22547 Hamburg, DE

74) Vertreter:

Moll, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Glawe, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 80538 München; Delfs, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Niebuhr, H., Dipl.-Phys. Dr.phil.habil., 20148 Hamburg; Merkau, B., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 80538 München in genoue.

(7) Erfinder:

Lübbers, Dierk, Dr., 22523 Hamburg, DE; Mühlbauer, Wolfgang, Dr., 22605 Hamburg, DE

(S) Kunststoffe mit einem Gehalt an Silan-, Ether- und Urethangruppen und ihre Verwendung als Abformmassen

Wunststoffe mit mindestens einem Silen-, Ether- und Urethangruppen enthaltenden Polyadditionsprodukt, das die folgenden Merkmale aufweist:
einen Gehalt an endständig angeordneten Alkoxysilyigruppen der Formel -NR-(CH₂)_m-SiR¹R²R³, in der m die Zahlen 1 bis 6, R Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -(CH₂)_m-SiR¹R²R³ und mindestens eine der Gruppen R¹, R² und R³ eine Gruppe der Formel -(O-C_pH_{2p})_q-O-R⁴, in der p die Zahlen 2 bis 4, q eine Zahl im Bereich von 1 bis 100 und R⁴ ein näher definienter organischer Rest ist; und die restlichen Gruppen R¹, R² und R³ Methyl, Ethyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy bedeuten, wobei die Kunststoffe weiterhin mindestens einen Katalysator für die Kondensation der Silangruppen enthalten, eignen sich als Abform-, Dublier- und Modelliermassen, insbesondere für Dentalzwecke.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Kunststoffe mit mindestens einem Silan-, Ether- und Urethangruppen enthaltenden Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether- und Urethansegmenten und einem Zahlenmittel der Molmasse im Bereich von 800 bis 20 000, wobei das Polyadditionsprodukt die folgende Merkmale aufweist:

a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90, insbesondere 50 bis 80 Gew.-Teilen, auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt b) einen Gehalt an Urethangruppen der Formel I

von 0,5 bis 10, insbesondere von 1 bis 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt; c) einen Gehalt an endständig angeordneten Alkoxysilylgruppen der Formel II

$$-NR-(CH_2)_m - SiR^1R^2R^3$$
 (II)

in der

m eine Zahl im Bereich von 1 bis 6, insbesondere 3, R Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel (III)

$$-(CH2)m - SiR1R2R3 (III)$$

mit den hier angegebenen Bedeutungen für m, R¹, R² und R³, und mindestens eine der Gruppen R¹, R² und R³ eine Gruppe der Formel IV

Kunststoffe insofern mit gewissen Nacht als sie infolge ihres Gehaltes an Ethylenc Anwesenheit von Wasser quellen können. Die aus der DE-A 43 07 024 bekannte

$$-(O-C_pH_{2p})_q - O-R^4$$
 (IV)

in der

p eine Zahl im Bereich von 2 bis 4, insbesondere 3

q eine Zahl im Bereich von 1 bis 100, insbesondere von 2 bis 4 sowie

R4 eine Alkyl-, Aralkyl-, Vinyl-, Vinylcarbonyl, al- 45 pha-Methylvinylcarbonyl- oder beta-Methylvinylcarbonylgruppe ist, bedeuten,

wobei die restlichen Gruppen R¹, R² und R³ Methyl, 50 Ethyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy bedeuten, soweit sie nicht Gruppen der obigen Definitionen sind,

und die Kunststoffe weiterhin mindestens einen Katalysator für die Kondensation der Silangruppen enthalten.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung 55 ergeben sich aus der folgenden Beschreibung und den Unteransprüchen.

Die Kunststoffe der Erfindung eignen sich insbesondere als Abform-, Dublier- und Modelliermassen, insbesondere für Dentalzwecke und den Formenbau, mit geringer Schrumpfungsneigung nach dem Aushärten.

Kunststoffe auf Basis von Silan-, Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltenden Polyadditionsprodukten in Mischung mit polymerisierbaren Verbindungen sind aus der EP-A 0 170 865, der EP-A 0 410 199 und der DE-A 43 07 024 bekannt; die Polyadditionsprodukte als solche sind in der DE-A 36 36 974 beschrieben; auf den Inhalt dieser Schriften wird Bezug genommen.

Die in den vorbekannten Kunststoffen bzw. in den in diesen enthaltenden Polyadditionsprodukten auftretenden Alkoxysilylgruppen weisen eine Struktur gemäß der obigen Formel II auf, wobei mindestens eine der Gruppen R1, R2 und R3 C1-C4-Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder Ethoxy, bedeutet und R2 und R3 die gleiche Bedeutung wie R1 aufweisen können oder Methyl- oder Ethylgruppen bedeuten. Infolge der enthaltenen Alkoxysilangruppen sind diese Verbindungen in Gegenwart 10 geeigneter saurer Katalysatoren zur Kondensation befähigt, wobei als gewissermaßen erste Stufe der Härtung elastische, gelartige Polymere entstehen. Diese Polymere können anschließend in Abhängigkeit der Art der zugesetzten polymerisierbaren Olefine zu formbe-15 ständigen, starren Materialien nachgehärtet werden. Speziell die Härtung in der ersten Stufe führt jedoch zu bei Abform-, Dublier- bzw. Modelliermassen unerwünschten Schrumpfungsvorgängen, da die bei der Kondensation gebildeten Kondensationsprodukte mit dem Polymermaterial unverträglich bzw. leichtflüchtig sind und aus den erhaltenen Formkörpern unter Schrumpfung derselben austreten. So wird z. B. in der DE-A 36 36 974 für eines der dort erwähnten Systeme für die Dimensionsänderung des in der ersten Stufe gehärteten Formkörpers ein Wert von 2,2% nach 120 min angegeben; ein derartiges Material ist insbesondere für solche Dentalzwecke, bei denen es auf höchste Formgenauigkeit ankommt, nicht brauchbar.

Für die aus der EP 0 170 865 bekannten Kunststoffe sind überhaupt keine Angaben über das Schrumpfungsverhalten beim Aushärten und über ihre Eignung für Dentalzwecke offenbart worden; zudem sind diese Kunststoffe insofern mit gewissen Nachteilen behaftet, als sie infolge ihres Gehaltes an Ethylenoxygruppen in

Die aus der DE-A 43 07 024 bekannten Kunststoffe weisen zwar gute Schrumpfungseigenschaften auf, sind jedoch relativ wenig hydrophil und eignen sich daher nicht oder nur bedingt für Modellier- oder ähnliche Massen, mit denen in sehr feuchter Umgebung gearbeitet wird und die in solchen Umgebungen eine hohe Detailgenauigkeit ergeben sollen. Es besteht daher ein Bedürfnis an Kunststoffmassen der hier angesprochenen Art, die eine ausgeprägte Hydrophilie aufweisen, ohne daß die Massen in feuchter Umgebung quellen, sowie gegebenenfalls ein verbessertes Anfließverhalten aufweisen.

Die den Kunststoffen der Erfindung zugrundeliegenden Polyadditionsprodukte können hergestellt werden, indem man Phosgen oder eine phosgenanaloge Verbindung, Bis-trichformethylcarbonat, auch mit dem Trivialnamen "Triphosgen" bezeichnet, mit linearen Polyethern mit endständigen freien Hydroxylgruppen mit einem Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von 250 bis 8000 umsetzt, wobei man gegebenenfalls zusätzlich noch aliphatische oder cycloaliphatische Alkandiole bzw. Mischungen derselben mit einem Zahlenmittel der Molmassen im Bereich von 62 bis weniger als 300 zusetzen kann. Die so als Zwischenprodukte erhaltenen Polyether mit endständigen Chlorcarbonyloxy-Gruppen werden anschließend in üblicher Weise mit Alkoxysilylmonoaminen umgesetzt.

Die Durchführbarkeit dieser Reaktion ist überraschend, da bei dieser Umsetzung Salzsäure freigesetzt wird und diese bekanntlich mit den Si-OR-Bindungen reagieren kann; insbesondere katalysiert sie die Reaktion zwischen den Si-OR-Gruppen und Hydroxylgruppen. Es ist daher als überraschend anzusehen, daß die

BNSDOCID: <DE_____4439769A1_I_>

4

Kunststoffe der Erfindung überhaupt herstellbar sind.

Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Polyetherdiole können insbesondere durch random-Polymerisation oder Blockpolymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin erhalten werden, oder auch durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, bzw. Wasser, Ethylglykol oder 12-Propylenglykol. Bevorzugt werden solche Polyether eingesetzt, deren freie OH-Gruppen überwiegend primäre OH-Gruppen sind.

Typische Beispiele für Alkandiole sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 2,3-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, 1,4-bis-Hydroxymethyleyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 3-Methylpentan-1,5-diol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tri- und Tetrapropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und 20 Polybutylenglykol

Geeignete Alkoxysilylamine für die Einführung von Alkoxysi-Iylgruppen der allgemeinen Formel II in die Kunststoffe der Erfindung können hergestellt werden, indem man z. B. aus der DE-A 36 36 974 bekannte Alkoxysilanverbindungen, insbesondere die im Handel erhältlichen, gamma-Aminopropyl-tri-C₁—C₄-alkoxysilane bzw. bis-(3-C₁—C₄-Alkoxysilylpropyl)-amine, bevorzugt gamma-Aminopropyl-trimethoxy- oder -triethoxysilan, einer Umesterung mit Monohydroxyverbindungen der allgemeinen Formel V

$$H-(O-C_pH_{2p})_q-O-R^4$$
 (V

mit den obigen Bedeutungen für p, q und R⁴ unterwirft. 35 R⁴ kann polymerisierbare olefinische Doppelbindungen aufweisen; so strukturierte Kunststoffe weisen dann Polykondensations- neben Polymerisationszentren auf und sind zweistufig härtbar. Im ersten Fall ist von einer großen Verträglichkeit der bei der Kondensation austretenden Gruppe V mit dem "backbone"- Material auszugehen. In dem anderen Fall erfolgt bei der nachfolgenden Polymerisation, z. B. einer Licht-, Redox- oder Heißpolymerisation, der freigesetzten Verbindung (V) eine Fixierung derselben in dem "backbone"-Material. 5 Daraus folgen die günstigen Schrumpfeigenschaften der Kunststoffe der Erfindung.

Den Polyadditionsprodukten der Erfindung können, soweit sie nicht bereits polymerisierbare olefinische Doppelbindungen enthalten, jedoch auch dann, die übli- 50 chen, radikalisch härtbaren Monomeren zugesetzt werden, insbesondere an sich bekannte, monofunktionelle oder polyfunktionelle (Meth)acrylate, insbesondere Methylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykol- 55 dimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Hexandioldimethacrylat, Decandioldimethacrylat, Dodecandioldimethacrylat, Bisphenol-Trimethylolpropantrimethacrylat, A-dimethacrylat, weiterhin Bis-GMA sowie Reaktionsprodukte aus Isocyanaten, inbesondere Di- und/oder Triisocyanate und OH-Gruppen-haltige Methacrylate. Typische Beispiele für die zuletzt genannten Verbindungen sind Umsetzungsprodukte von 1 Mol Hexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, von 1 Mol tris- 65 (6-Isocyanatohexyl)isocyanurat mit 3 Mol Hydroxyethylmethacrylat und von 1 Mol Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 2 Mol Hydroxyethylmethacrylat. Der

Anteil dieser Verbindungen in der Mischung mit dem bzw. den Silikopolyethern kann zwischen 10 und 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 15 und 80 Gew.-% variieren

Geeignete Katalysatoren für die Heißpolymerisation sind Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, tert-Butylperoctoat oder tert-Butylcarbenzoat, weiterhin auch alpha, alpha-Azo-bis-(isobutyroethylester)-benzpinakol und 2,2%-Dimethylbenzpinakol.

Als Katalysatoren für die Lichtpolymerisation sind die üblichen Photosensibilisatoren zusammen mit einem Reduktionsmittel bevorzugt, z.B. alpha-Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Füril, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil. Besonders bevorzugt ist Campherchinon. Beispiele für Reduktionsmittel sind Amine wie Cyanoethylmethylanilin, Dimethylamin noethylmethacrylat, n-Butylamin, Triethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylanilin oder N-Methyldiphenylamin.

Typische Beispiele für sogenannte Redoxpolymerisationskatalysatoren sind Peroxide in Mischung mit einem Reduktionsmittel, z. B. auf Basis tertiärer aromatischer Amine und Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid und Di-chlorbenzoylperoxid.

Beispiele für Reagentien zum Vernetzen von Epoxygruppen sind Polyamine oder Dicarbonsaureanhydride.

Die Polykondensation an den Silangruppierungen können durch anorganische und/oder organische Säuren als Katalysatoren gefördert werden typische Beispiele für diese Katalysatoren sind z. B. Saure Ionenaustauscher, Phosphorsäure, Dibutylphosphorsäure, verdünnte Schwefelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Adipinsäure, Salzsäure, Sulfonsäure und dergleichen; Salzsäure und Phosphorsäure sind besonders bevorzugt.

Den Kunststoffen der Erfindung können weiterhin anorganische oder organische Füllstoffe zugesetzt werden, die an sich bekannt sind. Geeignete Füllstöffe sind insbesondere Quarz, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Kieselgel, Aerosil®, Metalloxid, Gips, Korund, Glas, Polymerperlen, Zeolithe; reaktive Feststoffe wie silanisierte bzw. oberflächenbehandelte inerte Feststoffe, Silikate, Zementpulver; weiterhin Oligomere oder Polymere auf Basis der hier angesprochenen Polyadditions-produkte; sowie Parafine, Wachse, Vaseline, Duft- und Aromastoffe. Den Kunststoffen der Erfindung Können weiterhin auch Farbstoffe, gegebenenfalls auch solche, die bei erfolgter Aushärtung einen Farbumschlag ergeben, zugesetzt werden, weiterhin auch Emulgatoren zur Einstellung des rheologischen Verhaltens und als Verträglichkeitsvermittler, Antibiotika, blutstillende Mittel und dergleichen. Der Füllstoffanteil in dem Kunststoff der Erfindung kann im allgemeinen im Bereich 50 bis 80, insbesondere von 40 bis 70 Gew.-% liegen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie von Vergleichsbeispiele näher erläutert.

Vergleichsbeispiel

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 3,96 g (13,3 mmol Bis(trichloromethyl)carbonat ("Triphosgen") in 20 ml trockenem Dichlormethan vorgelegt. Dann wurde eine Mischung von 60 g (40 mmol OH) eines linearen Polyetherdiols (Molekulargewicht 3000, Blockcopolymer hergestellt durch Polyaddition von 60 Gewichtsteilen Propylenoxid auf Propylenglykol und anschließender Polyaddition von 40 Gewichtsteilen Ethylenoxid), 3,15 g (40 mmol)

35

40

Pyridin und 20 ml trockenem Dichlormethan innerhalb von 15 min zugetropft. Danach wurde zuerst 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt, dann 2 h unter Rückfluß gekocht und dann wiederum über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde innerhalb von 15 min eine Mischung von 8,85 g (40 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3,15 g (40 mmol) Pyridin und 10 ml trockenem Dichlormethan zugetropft. Anschließend wurde erneut zunächst 2 h unter Rückfluß gekocht, danach nochmals 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag aus Pyridiniumhydrochlorid wurde abgesaugt und die so erhaltene viskose Lösung bei 50°C 5 h im Ölpumpenvakuum von restlichem Lösungsmittel getrocknet. Es wurde so eine braungelblich gefärbte und gut fließfähige Masser erhalten.

Aus 10 g Phosphorsäure (80%) und 10 g nichtionischem Tensid (Lutensol A3, BASF) ware durch Verrüh-

ren eine Härterpaste hergestellt.

10 g des erhaltenen Harzes werden mit 2 g Härterpaste 30 sec auf dem Mischblock verrührt. Innerhalb von 20 einigen Minuten härtet die Mischung zu einem gummielastischen, nichtklebrigen Körper aus.

In 8 g des wie oben hergestellten Harzes werden auf dem Mischblock 2 g Kieselgur Celatome MW25 (Handelsprodukt der Chemag) eingearbeitet. Dann werden 25 zu dieser Paste 1,35 g der obigen Härterpaste hinzugefügt und 30 sec auf dem Mischblock verrührt. Es erfolgt innerhalb von einigen Minuten die Aushärtung zu einem elastischen, nichtklebrigen Prüfkörper.

Die Shore A-Härte (gemessen 24 h nach Mischbe- 30 ginn, bestimmt gemäß DIN 53 505) beträgt: 25.

Die Dimensionsänderung, bestimmt gemäß ISO 4823 (Trockenlagerung, 230) beträgt nach

30 Minuten 0,1% 60 Minuten 0,2% 120 Minuten 0,4% 12 Stunden 1,1% 24 Stunden 1,3%

Erfindungsgemäßes Beispiel: Umesterung

17,93 g (0,1 mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 123,77 g (0,6 mol) Tripropylenglykol-monomethylether werden unter Feuchtigkeitsausschluß zunächst mit 0,1 g 45 Natrium 2 h bei 60°C gerührt. Nach Auflösen des Natriums wird die Temperatur innerhalb von 4 h auf 150°C erhöht und das bei der Umesterungsreaktion entstehende Methanol abdestilliert und aufgefangen. Nach 12 h wird bei dieser Temperatur für 5 h Ölpumpenvakuum 50 angelegt. Dabei destilliert der überschüssige Tripropylenglykol-monomethylether ab. Es werden so 55,76 g (0,27 mol) Tripropÿlenglykol-monomethylether erhal-55

n = 1,4295 (Lit.: 1,4300)

Die Bestimmung des Amingehalts des im Destillationssumpf verbliebenen Umesterungsproduktes zeigt, daß ein quantitativer Austausch der Methoxygruppen 60 stattgefunden hat.

Amingehalt: Gef.: 2,26% Ber.: 2,28% (3-Aminopropyl-tris-(2-methoxytripropoxy)silan)

Herstellung des Harzes

Es wird wie im Vergleichsbeispiel verfahren. Es wird nur statt des 3-Aminopropyltrimethoxysilans 28,08 3-Aminopropyl-tris(2-methoxy-tri-pro-(40 mmol) poxy)silan (obiges Reaktionsprodukt) zugetropft.

7,7 g des oben erhaltenen Harzes werden mit 2,1 g Kieselgur Celatome MW25 und 0,2 g pyrogener Kieselsäure Cabosil TS 610 auf einem Dreiwalzenstuhl zu ei-10 ner Paste verarbeitet.

5 g der erhaltenen Paste werden mit 0,51 g Härterpaste gemäß Vergleichsbeispiel 30 sec auf dem Mischblock homogen verrührt. Nach einigen Minuten härtet die Paste zu einem gummielastischen, nichtklebrigen 15 Körper aus.

Die Shore A-Härte (gemessen 24 h nach Mischbeginn, bestimmt gemäß DIN 53505) beträgt: 43.

Die Dimensionsänderung, bestimmt gemäß ISO 4823 (23°C, Trokkenlagerung) beträgt:

nach 60 Minuten 0,0% nach 2 Stunden 0,0% nach 12 Stunden 0,0% nach 24 Stunden 0,1%.

Patentansprüche

1. Kunststoffe mit mindestens einem Silan-, Etherund Urethangruppen enthaltenden Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether- und Urethansegmenten und einem Zählenmittel der Molmasse im Bereich von 800 bis 20 000, wobei das Polyadditionsprodukt die folgenden Merkmale aufweist:

a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 20 bis 90, insbesondere 50 bis 80 Gew.-Teilen, auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt; b) einen Gehalt an Urethangruppen der For-

mel I

von 0,5 bis 10, insbesondere von 1 bis 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt;

c) sowie einen Gehalt an endständig angeordneten Alkoxysilylgruppen der Formel II

$$-NR-(CH_2)_m - SiR^1R^2R^3$$
 (II)

in der

m eine Zahl im Bereich von 1 bis 6, insbesonde-R Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel (III)

$$-(CH2)m - SiR1R2R3 (III)$$

mit den hier angegebenen Bedeutungen für m, R1, R2 und R3, und mindestens eine der Gruppen R1, R2 und R3 eine Gruppe der Formel IV

$$-(O-C_pH_{2p})_q - O-R^4$$
 (IV)

in der

_4439769A1_l_> RNSDOCID: <DE

p eine Zahl im Bereich von 2 bis 4, insbesondere 3, und q eine Zahl im Bereich von 1 bis 100, insbesondere von 2 bis 4 sowie R4 eine Alkyl-, Aralkyl-, Vinyl-, Vinylcarbonyl, s alpha-Methylvinylcarbonyl- oder beta-Methylvinylcarbonylgruppe ist, bedeuten,

wobei die restlichen Gruppen R¹, R² und R³ Methyl, Ethyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy bedeuten, soweit sie 10 nicht Gruppen der obigen Definitionen sind, und die Kunststoffe weiterhin mindestens einen Katalysator für die Kondensation der Silangruppen enthalten.

2. Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Alkoxysilylgruppen der Formel III eine oder zwei der Gruppen R¹, R² und R³
Methyl, Ethyl oder Methoxy bedeuten.

3. Kunststoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyadditionsprodukt ein 20 Zahlenmittel der Molmasse im Bereich von 800 bis 10 000 aufweist.

4. Kunststoff nach mindesten einem der Ansprüche
1 bis 3 im Gemisch mit Polymeren aus mindestens
einem mono- oder polyfunktionellen Derivat der
(Meth)acrylsäure sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation.
5. Verwendung von Kunststoffen nach mindestens
einem der Ansprüche 1 bis 4 zusammen mit mindestens einen Katalysator für die Kondensation der
Silangruppen als Abform-, Dublier- und Modellier-

massen.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Alkoxysilylgruppen der Formel III eine oder zwei der Gruppen R¹, R² und R³ 35 Methyl, Ethyl oder Methoxy bedeuten.

7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6 zusammen mit mindestens einem mono- oder polyfunktionellen Derivat der (Meth)acrylsäure sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation als mehrstufig härtende Polymermassen.

45

50

55

60